

⑤1

Int. Cl. 2:

C 01 C 1/04

①9 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 28 03 945 A 1

①1

Offenlegungsschrift 28 03 945

②1

Aktenzeichen:

P 28 03 945.4-41

②2

Anmeldetag:

30. 1. 78

④3

Offenlegungstag:

3. 8. 78

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

31. 1. 77 Österreich A 560-77

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren und Vorrichtung zur Erhöhung des Ammoniakaufbaues bei der katalytischen Ammoniaksynthese

⑦1

Anmelder:

Schober, Robert, Dipl.-Ing. Dr.techn., Linz (Österreich)

⑦4

Vertreter:

Dost, W., Dipl.-Chem. Dr.rer. nat.; Altenburg, U., Dipl.-Phys.;
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦2

Erfinder:

gleich Anmelder

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DE 28 03 945 A 1

2803945

PATENTANWÄLTE
DOST & ALTENBURG
LINDE 1 - 6651 - 11111

P a t e n t a n s p r ü c h e

30. Jan. 1978

1. Verfahren zur Erhöhung des Ammoniakaufbaues bei der katalytischen Ammoniaksynthese in Hochdrucköfen mit reaktorinternem Wärmetausch mit dem einströmenden Stickstoff-Wasserstoffgemisch als Synthesegas, wobei das auf mindestens 370° - 390° C vorgewärmte Synthesegas zunächst mit dem Katalysator adiabatisch zur Reaktion gebracht wird, dadurch gekennzeichnet, daß die adiabatische Reaktion des Gases mit einer Katalysatorkorngröße von 3 - 6 mm zunächst bis zu einer Ammoniakkonzentration fortschreiten gelassen wird, die das $\frac{1}{1,9}$ bis $\frac{1}{2,5}$ -fache der Ammoniakendkonzentration beträgt, worauf vorerst durch Kühlung im Röhrenwärmetauschersystem von 12 Vol% - 20 Vol% Ammoniakkonzentration eine Synthesegastemperatur von 85° - 65° C eingestellt wird, dann aber bei Ammoniakkonzentrationen über 20 Vol% eine Synthesegastemperatur eingestellt wird, die 55° - 35° C unterhalb der beim Synthesedruck der örtlich gegebenen Ammoniakkonzentration bestehenden Gleichgewichtstemperatur liegt und diese Synthesegastemperatur stetig und praktisch stufenlos auf diesen Wert gehalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch intensivste Kühlung im Röhrenwärmetauschersystem bereits im ersten und den nachfolgenden Wärmetauschern, die außerhalb der Kontaktschüttung angeordnet werden und nach jedem Kontaktabschnitt die Temperatur des reagierten Gases auf 370° - 430° C herabgesetzt wird.
3. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, bestehend aus einem Druckkörper mit Synthesegaszuführung und Reaktionsgasabführung,

809831/0929

./2
ORIGINAL INSPECTED

einem den Katalysator vom Frischgasstrom trennenden Einsatzmantel, einem innerhalb oder außerhalb des Reaktors befindlichen Vorwärmer des Synthesefrischgases und einem aus Rohren bestehenden, in der Katalysatorschicht eingebauten Wärmetauscher, in dessen gaseingangsseitig gelegenem Ende in einem Abstand unterhalb der oberen Begrenzungslinie die Katalysatorschicht liegt, gekennzeichnet durch eine innerhalb des Ofeneinsatzmantels liegende, einzige, durchgehende Katalysatorschicht, die vom Deckel des Katalysatorbehälters bis zum Boden desselben reicht, in die der aus einer Vielzahl von Rohren bestehende Wärmetauscher eingebaut ist, dessen oberes Ende sich nach dem vom Deckel der Katalysatorschicht aus gerechneten oberen $1/10$ bis $1/8$ der Katalysatorschicht befindet, dessen Rohre gleichmäßig über den darunterliegenden Teil der Katalysatorschicht verteilt sind und mittels des Kühlmittels leitende Zwischenstückrohre untereinander verbunden sind, wobei der Wärmetauscher so ausgelegt worden ist, daß die wirksame Oberfläche desselben pro Raumeinheit des Katalysatorbehälters mit zunehmender Ammoniakkonzentration vom Deckel der Katalysatorschicht stetig abnimmt und zur Unterstützung dieser Forderung in den verschiedenen Höhen des Reaktors Zuleitungen zur Einspeisung von Kaltgas in die Rohre münden.

4. Vorrichtung nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch einen Wärmetauscher, der aus jeweils in einer Ebene angeordneten, aus mehreren, annähernd parallel verlaufenden und untereinander parallel geschalteten Rohren (10) bestehenden Rohrbündel besteht, die in zwei diametral einander gegenüberliegenden, peripher angeordneten, segmentförmigen Schächten (11) münden, die über die gesamte Länge der Katalysatorschicht (8) reichen, wobei

diese Rohrbündel untereinander in Rohrbündelgruppen zusammengefaßt sind, die mit der nächsten Rohrbündelgruppe durch eine lösbare Rohrverbindung (18) verbunden sind und die segmentförmigen Schächte (11) mindestens an der Stelle des Überganges von einer Rohrbündelgruppe zur nächsten durch senkrecht zur Gasströmungsrichtung angeordnete gasdichte Trennwände (16) in einzelne Abschnitte unterteilt sind. (Fig. 1,2).

5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohrbündel einer Rohrbündelgruppe untereinander parallel geschaltet sind.
6. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohrbündel einer Rohrbündelgruppe hintereinander geschaltet sind und jeweils einer der segmentförmigen Schächte (11) abwechselnd zwischen je zwei Rohrbündeln durch eine Trennwand (16) gasdicht unterteilt ist.
7. Vorrichtung nach den Ansprüchen 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmetauscher durch einen parallel zu den die segmentförmigen Schächte (11) abschließenden Wänden liegenden, den Innenraum des Ofeneinsatzmantels in zwei symmetrische Hälften teilenden Gasführungsschacht (12) durchzogen wird, in den eines der Enden der dadurch entstehenden beiden Rohrbündelhälften des Wärmetauschers münden, wobei der Gasführungsschacht (12) mindestens an der Stelle des Überganges von einer Rohrbündelgruppe zur nächsten durch eine Trennwand gasdicht unterteilt ist. (Fig. 3,4).
8. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmetauscher aus mehreren, in zwei peripher

./4

809831/0929

angeordneten, segmentförmigen Sammelschächten (11) mündenden, übereinander angeordneten Rohrschlangenbündeln (10) besteht, die untereinander durch lösbare Rohrleitungen (7) verbunden sind, wobei die Rohrschlangen (10) in den einzelnen Rohrschlangenbündeln parallel angeordnet sind, die gesamte Querschnittsfläche des Katalysatorbettes (8) senkrecht zur Ofenachse gleichmäßig durchziehen und die segmentförmigen Schächte (11) an der Stelle der Verbindung von einem Rohrschlangenbündel zum nächsten durch Trennwände (16) senkrecht zur Ofenachse gasdicht unterteilt sind. (Fig. 5,6).

9. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Wärmetauscher aus Rohrbündelgruppen besteht, deren mit Dehnungsbögen versehene Einzelrohre (7) parallel zur Ofenlängsachse verlaufen und in ringförmigen, untereinander parallel angeordneten Ringschächten (17) münden, die untereinander verbunden, in einen zylindrischen, in der Mitte des Reaktors angeordneten Sammelschacht (22) münden, der durch Verbindungselemente (7) mit der nächsten Wärmetauschergruppe verbunden ist, wobei die Verbindungsstellen (18) der Wärmetauschergruppen lösbar ausgeführt sind. (Fig. 7, 8).

10. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 2, Fig. 1A, bestehend aus einem Druckkörper (1) mit Synthesegaszuführung (5) und Reaktionsgasabführung (14), aus Katalysatorschüttungen (8, 8a, 8b) vom Frischgasstrom trennenden Einsatzmantel (3), einen außerhalb des Reaktors befindlichen Vorwärmer des Synthesefrischgases und ein bis zwei oder mehrere, aus Rohren bestehenden Rohrschlangenbündeln (10), die in zwei diametral einander gegenüberliegenden, peripher

./5

809831/0928

angeordneten, segmentförmigen Schächten (11) münden, die jeweils nach jeder Kontaktschicht angeordnet und untereinander durch Rohre (7) flexibel verbunden sind, wobei zur Einstellung bzw. Einhaltung der Temperatur unterhalb der jeweiligen Gleichgewichtstemperatur in verschiedenen Höhen des Reaktors Zuleitungen zur Einspeisung von Kaltgas in die Wärmetauscherrohre (10) vorgesehen sind, gekennzeichnet durch eine innerhalb des Ofeneinsatzmantels (3) liegende, jeweils durch Rohrschlangenbündel unterteilte Katalysatorschicht, wobei die Wärmetauscher so ausgelegt sind, daß die wirksame Oberfläche derselben pro Raumeinheit des Katalysatorbehälters mit zunehmender Ammoniakkonzentration stetig abnimmt, wobei zur Senkung des Druckverlustes bei feinkörnigem Kontakt von 3 - 6 mm \varnothing und kleiner, nach dem ersten Kontaktabschnitt (8) und dem Wärmetauscher (10) sowohl das Synthesegas als auch die nachfolgenden Kontaktschüttungen geteilt sind, wobei die eine Kontakthälfte (8a) am trennenden Einsatzmantel (3) anliegt, die andere Kontakthälfte unter dem zentralen Gaszuführungsrohr (12) angeordnet ist, welches sich glockenförmig erweitert und als Kontaktbehälter (12a) dient und die Kontaktschüttung (8b) umschließt und der entstehende Gasringraum (13), der bis zum trennenden Einsatzmantel (3) reicht, das gleiche eingeschlossene Gasvolumen hat, wie das zentrale Gaszuführungsrohr (12) und jeder Kontaktbehälter bzw. jede Kontaktschüttung von einem Lichtgitterrost (15) getragen wird.

2803945

Verfahren und Vorrichtung zur Erhöhung des Ammoniak-
aufbaues bei der katalytischen Ammoniaksynthese

Bei exothermen katalytischen Gassynthesen, insbesondere bei der Ammoniaksynthese, muß der Temperaturverlauf entlang des Gasweges am Katalysator möglichst so eingestellt und kontrolliert werden, daß optimale Ausbeuten erzielt werden können.

Die Einhaltung der gewünschten Temperaturen erfolgt durch Abführung der überschüssigen Reaktionswärme entweder durch direkte Kühlung mit kaltem, frischem Synthesegas oder durch indirekten Wärmetausch mit fremden Kühlmedien wie Luft, Wasserdampf oder flüssigen Medien verschiedener Art. Bevorzugt wird jedoch eine indirekte Kühlung mit dem zuströmenden Synthesegas, dem ein Teil der überschüssigen Wärme aufgeladen wird, um dieses an die Reaktionstemperatur heranzuführen.

Der Wärmetausch kann sich innerhalb der Katalysatorschicht wie auch außerhalb dieser in eigenen Wärmetauschersätzen vollziehen. Es bereitet jedoch in der Praxis Schwierigkeiten, die optimale Temperaturlinie einzustellen, da die Meinungen über ihren Verlauf stark streuen.

Es steht fest, daß die höchstmögliche Ammoniakkonzentration bei gegebenen Bedingungen durch die Gleichgewichtstemperatur festgesetzt ist.

Es hat sich aber gezeigt, daß bei bisher bekannten Katalysatoren die theoretisch höchstmögliche Ammoniakkonzentration nicht erreicht werden kann, wenn man noch

./7

809831/0929

einen wirtschaftlich vertretbaren Durchsatz im Reaktor erreichen will.

Es ist einhellige Meinung der Lehre und Praxis, daß die Reaktionstemperaturen unterhalb der entsprechenden Gleichgewichtstemperaturen verlaufen müssen wenn eine wirtschaftliche Optimierung der NH_3 -Ausbeute erreicht werden soll. Arbeiten, die sich auf die Erreichung eines wirtschaftlich optimalen Ammoniakaufbaues beziehen, liegen unter anderem von Temkin, Kjar und Nielson vor.

Über den Verlauf der optimalen Reaktionstemperaturen sind die Meinungen jedoch verschieden. So liegt nach Temkin bei 10% NH_3 -Gehalt im Synthesegas und 300 atü die optimale Reaktionstemperatur nur 45°C unterhalb der Gleichgewichtstemperatur, während nach Nielson bei vergleichbaren Bedingungen die optimale Reaktionstemperatur 96°C unterhalb der Gleichgewichtstemperatur liegen soll.

Zu dieser Unsicherheit gesellen sich noch verschiedene, zum Teil sehr abweichende Ansichten über die Notwendigkeit der genauen Anpassung an die optimale Temperaturlinie.

So wird in der Praxis vorwiegend die Meinung vertreten, daß eine stufenweise Anpassung an die Optimumslinie genügt, um annähernd optimale Ergebnisse zu erreichen.

Von einem Teil der Fachleute wird die zwei- bis dreimalige Abkühlung des reagierenden Gases auf die angenommene günstigste Reaktionstemperatur für ausreichend angesehen.

Obwohl eine mögliche Optimierung in größerem Ausmaße nicht bestritten wird, verzichtet man in diesen Fällen darauf, um die Vorrichtung nicht zu komplizieren.

./8

809831/0929

Ein anderer Teil der Fachwelt hält eine subtilere, aber auch stufenweise Heranführung an die optimalen Temperaturbedingungen für vorteilhafter und nimmt eine kompliziertere Ausgestaltung des Reaktors in Kauf.

Es war nun Aufgabe des Erfinders, ein Verfahren und eine Vorrichtung zu finden, die eine weitere Steigerung der Ammoniakausbeute zu erzielen erlaubt, d.h., daß in der gleichen Zeiteinheit bei gleichem Volumen des Reaktors und bei gleichem Katalysatorvolumen mehr Ammoniak erzeugt werden kann.

Die Erfindung bezieht sich somit auf ein Verfahren zur Erhöhung des Ammoniakaufbaues bei der katalytischen Ammoniaksynthese in Hochdrucköfen mit reaktorinternem Wärmetausch mit dem einströmenden Stickstoff-Wasserstoffgemisch als Synthesegas, wobei das auf mindestens 370° - 390° C vorgewärmte Synthesegas zunächst mit dem Katalysator adiabatisch zur Reaktion gebracht wird, dadurch gekennzeichnet, daß die adiabatische Reaktion des Gases mit einer Katalysatorkorngröße von 3 - 6 mm zunächst bis zu einer Ammoniakkonzentration fortschreiten gelassen wird, die etwa das $\frac{1}{2,5}$ -fache der Ammoniakendkonzentration beträgt, worauf vorerst durch Kühlung im Röhrenwärmetauschersystem von 12 Vol% - 20 Vol% Ammoniakkonzentration eine Synthesegastemperatur von $85 - 65^{\circ}$ C eingestellt wird, dann aber bei Ammoniakkonzentrationen über 20 Vol% eine Synthesegastemperatur eingestellt wird, die $55 - 35^{\circ}$ C unterhalb der beim Synthesedruck der örtlich gegebenen Ammoniakkonzentration bestehenden Gleichgewichtstemperatur liegt und diese Synthesegastemperatur stetig und praktisch stufenlos auf diesem Wert gehalten wird.

Es konnte an Hand von Großversuchen und Berechnungen

./9

809831/0929

festgestellt werden, daß durch eine stetige - bis zum Ausgang des Synthesegases aus der Katalysatorschüttung - Anpassung der Reaktionstemperatur an die gefundene optimale Linie eine weitere beachtliche Steigerung der Ammoniakausbeute zu erzielen ist. Vor allem wirkt sich die Anpassung an die gefundene Temperaturlinie dort aus, wo die NH_3 Bildungsgeschwindigkeit nach Erreichen höherer Ammoniakkonzentration langsamer wird.

Zu diesem Zweck muß die entstehende Reaktionswärme gleich am Ort ihres Entstehens abgeführt werden. Da mit steigender Ammoniakkonzentration die Gleichgewichtstemperatur fällt, muß die Reaktionstemperatur auch dieser angepaßt werden und fällt somit stetig in Richtung der Gasströmung.

Durch die Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit wird aber in Strömungsrichtung immer weniger Reaktionswärme frei, was bei der Auslegung der Kühlorgane zu berücksichtigen ist.

Erfindungsgemäß wird die Kühlung indirekt durch Wärmetausch des reagierenden Gases mit frischem Synthesegas vorgenommen, das damit auf die nötige Reaktionstemperatur gebracht wird.

Eine Kühlung durch Zugabe von Kaltgas an verschiedenen Stellen in der Katalysatorschicht direkt zum Synthesegas ist auch möglich, doch zieht das eine Verdünnung des Synthesegases nach sich.

Als besonders günstig bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens hat sich die Verwendung von Katalysatoren üblicher Zusammensetzung mit einer Korngröße von 3 - 6 mm erwiesen. Bei Verwendung kleinerer

Korngröße muß üblicherweise mit einem mehr oder weniger nachteiligen Druckverlust gerechnet werden.

Nach weiterer Überlegung konnte eine noch vorteilhaftere Ausgestaltung des Verfahrens und der Vorrichtung gefunden werden, wobei diesmal durch intensivste Kühlung im Röhrenwärmetauschersystem bereits im ersten und den nachfolgenden Wärmetauschern (10), die außerhalb der Kontaktschüttung angeordnet werden und nach jedem Kontaktabschnitt die Temperatur des reagierten Gases auf 370° - 430° C herabgesetzt wird und z.B. bei einem Druck von 310 at auf diese Weise praktisch bei gleichbleibendem Kontaktvolumen von 25 m^3 eine gleichhohe Endkonzentration von 22 Vol% NH_3 bei 450° C erreicht wird.

Dieser verfahrenstechnische Vorteil ergibt sich dadurch, daß von der Kontaktschüttung her keine Druckbelastung besteht und somit die Rohre der Wärmetauscherbündel enger aneinandergereiht, mit geringeren Wandstärken versehen werden und die Wärmetauschfläche pro Einheit erhöht wird, wobei der Wärmeübergang der Gase durch das Kreuzstromprinzip noch verstärkend wirkt und so das erforderliche Mehr an Kontaktvolumen gewonnen wird. Daraus folgt eine wesentlich vereinfachte und ausgereifte Konstruktion und somit ein wirtschaftlich billigeres Verfahren.

Weiters konnte im Hinblick einer Verminderung des Druckverlustes bei Verwendung eines kleinstückigen Katalysators von z.B. 3 - 6 mm \varnothing sowohl eine einfache, als auch strömungstechnisch vorteilhaftere Teilung des Gasweges gefunden werden, ohne dabei einen endständigen Hauptwärmetauscher, wie dies bei anderen Verfahren erforderlich ist, verwenden zu müssen.

./11

Zur Durchführung des ersterwähnten Verfahrens dient eine Vorrichtung, bestehend aus einem Druckkörper (1) mit Synthesegaszuführung (5) und Reaktionsgasabführung (14), einem den Katalysator (8) vom Frischgasstrom trennenden Einsatzmantel (3), einem innerhalb oder außerhalb des Reaktors befindlichen Vorwärmer des Synthesefrischgases und einem aus Rohren bestehenden, in der Katalysatorschicht eingebauten Wärmetauscher, in dessen gaseingangsseitig gelegenem Ende in einem Abstand unterhalb der oberen Begrenzungslinie die Katalysatorschicht liegt, gekennzeichnet durch eine innerhalb des Ofeneinsatzmantels (3) liegende, durchgehende Katalysatorschicht (8), die vom Deckel (2) des Katalysatorbehälters bis zum Boden desselben reicht, in die das aus einer Vielzahl von Rohren (10) bestehende Wärmetauschersystem eingebaut ist, dessen oberes Ende sich nach dem vom Deckel der Katalysatorschicht (8) aus gerechneten oberen $1/10$ bis $1/8$ der Katalysatorschicht befindet, dessen Rohre (10) gleichmäßig über den darunterliegenden Teil der Katalysatorschicht (8) verteilt sind und mittels des Kühlmittel leitende Zwischenstückrohr (7) untereinander verbunden sind, wobei der Wärmetauscher so ausgelegt worden ist, daß die wirksame Oberfläche desselben pro Raumeinheit des Katalysatorbehälters mit zunehmender Ammoniakkonzentration vom Deckel der Katalysatorschicht stetig abnimmt und zur Unterstützung dieser Forderung in den verschiedenen Höhen des Reaktors Zuleitungen zur Einspeisung von Kaltgas in die Rohre (10) münden. Um die Temperaturen in erfindungsgemäßer Weise unterhalb der jeweiligen Gleichgewichtstemperatur halten zu können, wobei das ständige Absinken der freiwerdenden Wärme in Richtung Gasstrom zu berücksichtigen ist, müssen die

./12

809831/0929

Wärmetauschflächen pro Raumeinheit zum Gasausgang hin stets abnehmen.

Um eine genaue Regelung stets zu gewährleisten, sind in verschiedenen Höhen des Reaktors Kaltgaszuleitungen zu den Wärmetauscherrohren vorgesehen. Durch die Zugabe von Kaltgas in die Rohre kann insbesondere eine Feinregulierung besser erreicht werden. Innerhalb des Spielraumes von $85 - 65^{\circ}$ bzw. $55 - 35^{\circ}$ C unterhalb der Gleichgewichtstemperatur ist es oft günstiger, jeweils tiefere Temperaturen einzuhalten.

Um die Abführung der überschüssigen Wärme gleich am Ort ihrer Entstehung zu ermöglichen, ist der Wärmetauscher in der Katalysatorschüttung eingebettet. Dadurch benötigt eine so ausgeführte Vorrichtung wesentlich weniger Raum als andere Anlagen mit eigenen Kühlabschnitten. Wird der so gewonnene Raum zusätzlich mit Katalysator gefüllt, so ergibt sich eine zusätzliche Möglichkeit die Ammoniakausbeute zu erhöhen.

Bei großen Einheiten erscheint die Entfernung des sogenannten Hauptwärmetauschers aus dem Reaktor sehr vorteilhaft zu sein, wodurch weiterer Raum gewonnen werden kann. Auf diese Weise ist es möglich, zwei parallel geschaltete Katalysatorschüttungen in einem Hochdruckbehälter unterzubringen. Dies ist besonders dann zweckmäßig, wenn Katalysatoren einer Korngröße von 3 - 6 mm, ggf. auch darunter, verwendet werden. In solchen Fällen ist wegen der besseren Wirksamkeit solcher Katalysatoren ein kleineres Schüttungsvolumen ausreichend. Außerdem bietet ein Katalysator kleinerer Körnung einen höheren Widerstand, sodaß aus diesem Grunde eine Aufteilung des Gasstromes auf zwei Schüttungen vorteilhafter ist. Das die Katalysatorschicht verlassende reagierende Synthesegas kann direkt zur Dampferzeugung herangezogen werden

./13

809831/0929

und erst das den Dampferzeuger verlassende Gas zum Wärmetausch mit dem Frischgas unterworfen werden. Auf diese Weise ist es möglich, wertvollen Hochdruckdampf zu erzeugen.

Eine Vorrichtung mit parallel angeordneten Katalysatorschüttungen gemäß der Erfindung ist in den Figuren 1 bis 8 schematisch und beispielsweise wiedergegeben.

In allen Figuren wurden für die gleichartigen Bauelemente dieselben Bezugszahlen gewählt.

Mit 1 ist der Mantel des Hochdruckbehälters bezeichnet, der mit dem Deckel 2 abgeschlossen ist und in dessen Innenraum der Ofeneinsatz 3 eingebaut ist. Zwischen dem Ofeneinsatz 3 und dem Druckmantel 1 befindet sich ein Ringraum 4, in dem das durch den Gaseingang 5 eintretende frische Synthesegas zu den Eintrittsstellen 6 der Wärmetauscherverbindungselemente 7 strömt. Von da aus gelangt es in die Sammelschächte 11 des Wärmetauschers. Die Sammelschächte können entweder nur peripher im Ofeneinsatz 3 angeordnet sein, wie in den Figuren 1, 2, 5, 6, Bezugsziffer 11 oder peripher und zentral, wie in den Figuren 3, 4, Bezugsziffer 11 und 12 oder auch durch konzentrisch angeordneten Rohrringen 17, Figuren 7, 8. Die Sammelschächte sind mit den Wärmetauscherrohren 10 verbunden, die zu Bündeln zusammengefaßt sind, wobei das Gas die einzelnen Bündel entweder parallel oder hintereinander durchströmt. Die Bündel können in Untergruppen zusammengefaßt sein, sodaß in einer Wärmetauscheruntergruppe die Rohre parallel durchströmt werden. Die einzelnen Untergruppen sind durch Trennwände 16 in den Schächten 11 oder 12 so geschaltet, daß das Gas der einzelnen Rohrbündel in einem Sammelschacht vereint wird und in die nächste Untergruppe eintritt. Um eine Auswechselung schadhafter Wärmetauscherteile leichter vornehmen zu können, ist der Wärmetauscher in mehrere Gruppen ausgebildet, die miteinander durch die Verbindungselemente 7

verbunden sind, die an den Stellen 18 lösbare Verbindungen haben. Nach Durchgang durch die Wärmetauscher, in denen das frische Gas die überschüssige Wärme der Katalysatorschüttung 8 und dem Reaktionsgas entzieht und selbst auf die Reaktionstemperatur gebracht wird, tritt es in den Sammelraum 13, von wo es in die beiden Katalysatorschüttungen 8 eintritt, diese axial durchströmt und durch den Gasausgang 14 den Reaktor verläßt.

Um den Katalysator aus dem Reaktor entfernen zu können, sind zwischen den beiden Katalysatorschüttungen und im Boden des Reaktors die Ablaßstellen 15 angebracht. Aus Vereinfachungsgründen wurde auf die Einzeichnung der Zuleitungen für das Kaltgas in die Wärmetauscherrohre verzichtet.

In den Fig. 1 und 2 ist ein Reaktor mit zwei Katalysatorschüttungen 8 dargestellt, die auf den Rosten 9 aufliegen. In diese sind die Wärmetauscher eingebettet, deren peripher gelegene Sammelschächte 11 durch senkrecht zur Gasströmungsrichtung angeordnete Rohre 10 verbunden sind. Wie aus Fig. 1 ersichtlich, sind die Wärmetauscher in Gruppen geteilt, die wiederum Untergruppen bilden, in denen die Rohrbündel parallel durchströmt werden. Zur Umlenkung des Gasstromes von einer Untergruppe zur anderen dienen die Trennwände 16. Die unterschiedliche Verteilung der Wärmetauschflächen im Katalysator 8 ist aus Vereinfachungsgründen nur angedeutet.

In den Figuren 3 und 4 ist ein Reaktor mit einem Wärmetauscher dargestellt, der neben zwei peripher gelegenen Sammelschächten 11 einen zusätzlichen, die Katalysatorschichten 8 in zwei symmetrische Hälften trennenden Sammelschacht 12 aufweist. Bei dieser Anordnung strömt das frische Synthesegas durch die Rohre 7 in die peripheren Sammelschächte 11 und verläßt die jeweilige Wärmetauschergruppe durch den mittleren Sammelkanal 12.

Eine weitere Unterteilung der Wärmetauschergruppen in Untergruppen kann auch hier durch den Einbau von Trennwänden erreicht werden.

Die Figuren 5 und 6 zeigen eine weitere Ausführungsform des Wärmetauschers, in dem die, die Sammelschächte 11 verbindenden Rohre 10 erst in einer Schlange geführt werden, bevor sie den gegenüberliegenden Schacht erreichen.

Eine weitere mögliche Ausführungsform eines Wärmetauschers ist in den Figuren 7 und 8 dargestellt. Der in die Katalysatorschicht 8 eingebettete Wärmetauscher hat die dem Wärmetausch dienenden Rohre 10 in Strömungsrichtung des Gases angeordnet. Diese Rohre 10 münden in ringförmigen, in der Katalysatorschicht 8 zueinander parallel angeordneten Sammelschächten 17, die untereinander auf gleicher Ebene verbunden sind.

Im Zentrum der Anordnung befindet sich ein Sammelrohr 22, in dem das frische Synthesegas im Gegenstrom zum Reaktionsgas zum nächsten Wärmetauscherabschnitt strömt. In den Wärmetauscherrohren 10 strömt das Gas entweder im Gleichstrom mit dem Reaktionsgas, wie in Figur 7 unten angedeutet, oder im Gegenstrom zu diesem, Figur 7 oben. In der Figur 8 sind nur zwei Ringschächte 17 dargestellt. In einer konkreten Vorrichtung wird sich die Anzahl der ringförmig angeordneten Schächte 17 nach dem Durchmesser der Katalysatorschüttung richten. An Stellen, die näher dem Gaseingang sind, werden die Rohre näher aneinander liegen als in der Nähe des Gasausganges.

Um Spannungen in den Rohren 10 besser ausgleichen zu können, sind diese mit Dehnungsbögen versehen.

Zur Durchführung des zweiterwähnten Verfahrens ^{gemäß Anspruch 2} dient beispielsweise eine Vorrichtung in Fig 1A und 2A und in Fig. 7 A und 8 A, bestehend aus einem Druckkörper (1) mit Synthesegaszuführung (5) und Reaktionsgasabführung (14)

und aus Katalysatorschüttungen (8, 8a, 8b) vom Frischgasstrom trennenden Einsatzmantel (3), einen außerhalb des Reaktors befindlichen Vorwärmer des Synthesefrischgases und ein bis zwei, oder mehrere, aus Rohren bestehende Rohrschlangenbündel (10), die in zwei diametral einander gegenüberliegenden, peripher angeordneten, segmentförmigen Schächten (11) münden, die jeweils nach jeder Kontaktschicht angeordnet und untereinander durch Rohre (7) flexibel verbunden sind, wobei zur Einstellung bzw. Einhaltung der Temperatur unterhalb der jeweiligen Gleichgewichtstemperatur in verschiedenen Höhen des Reaktors Zuleitungen zur Einspeisung von Kaltgas in die Wärmetauscherrohre (10) vorgesehen sind, gekennzeichnet durch eine innerhalb des Ofeneinsatzmantels (3) liegende jeweils durch Rohrschlangenbündel unterteilte Katalysatorschicht, wobei die Wärmetauscher so ausgelegt sind, daß die wirksame Oberfläche derselben pro Raumeinheit des Katalysatorbehälters mit zunehmender Ammoniakkonzentration stetig abnimmt, wobei zur Senkung des Druckverlustes bei feinkörnigem Kontakt von 3 - 6 mm \varnothing und kleiner, nach dem ersten Kontaktabschnitt (8) und dem Wärmetauscher (10) sowohl das Synthesegas als auch die nachfolgenden Kontaktschüttungen geteilt sind, wobei die eine Kontakthälfte (8a) am trennenden Einsatzmantel (3) anliegt, die andere Kontakthälfte unter dem zentralen Gaszuführungsrohr (12) angeordnet ist, welches sich glockenförmig erweitert und als Kontaktbehälter (12a) dient und die Kontaktschüttung (8b) umschließt und der entstehende Gasringraum (13), der bis zum trennenden Einsatzmantel (3) reicht, das gleiche eingeschlossene Gasvolumen hat, wie das zentrale Gaszuführungsrohr (12) und jeder Kontaktbehälter bzw. jede Kontaktschüttung von einem Lichtgitterrost (15) getragen wird.

./17

809831/0929

Bei einem Kontaktstufensystem mit nur einer Kühlstufe ist es zur Erreichung einer höheren Ammoniakendkonzentration jedoch erforderlich, daß zumindest ein Teil der Wärmetauschkühlung innerhalb der zweiten Kontaktschicht angeordnet wird. (Fig. 11A und Fig. 12A).

Man kann auch die Teilung im Ofensystem bereits in der ersten Kontaktstufe (8) zur Verminderung des Differenzdruckes vornehmen. (Fig. 7A und Fig. 8A).

Die Überlegungen, die ein- zwei- bzw. drei- oder mehrmalige Stufenkühlung in weiterer Fortsetzung durch eine vielschichtige Stufenkühlung zu ersetzen, führt zwangsläufig wieder zu dem vorhin erwähnten Verfahren, nämlich zu einem aus Rohren bestehenden, in der Katalysatorschicht eingebetteten Wärmetauscher.

Außer den in Fig 1A und 2A geschilderten Rohrbündelwärmetauscher (10) sind zwei weitere Wärmetauscher nach dem gleichen Prinzip, jedoch mit einer etwas abgeänderten Rohrbündelführung im Quer- und Längsschnitt jeweils in den Figuren 3A und 4A und den Figuren 5A und 6A zu ersehen; die Konstruktion selbst ist bereits in dem vorhin besprochenen Verfahren, Anspruch 6 und 7 wohl durch Rohre, die im Kontaktbett liegen, beschrieben worden, die aber ansonsten auf dem gleichen Prinzip wie hier ersichtlich, aufgebaut und außerhalb der Kontaktschüttung angeordnet sind.

Auch der vorhin angeführte Wärmetauscher, Anspruch 9, dessen Rohrbündelgruppe im Kontaktbett stehend angeordnet ist, wird gleichfalls in zweigeteilter Form im zweiten Reaktionsabschnitt zur Verminderung des Druckverlustes verwendet. (Fig. 12A).

./18

Damit das Synthesegas gezwungen wird, zwischen den beiden segmentartigen Schächten (11) seine Reaktionswärme an die Kühlrohre abgeben zu können, sind außerhalb dieser Kühlbündelsysteme sogenannte Blenden (16), siehe Fig. 2A eingebaut.

Auch bei Anordnung weiterer Kontaktabschnitte wird in gleicher Weise vorgegangen wie bereits geschildert wurde.

Beispielsweise kann aber auch das zentrale Gaszuführungsrohr (12) durch mehrere über der Decke des Kontaktbehälters (12a) radial angeordnete Zuführungsrohre ersetzt werden, wobei auch hier die Summe der Querschnitte bzw. Volumen der Einzelrohre, den Querschnitt bzw. das Volumen des Zuführungsrohres (12) ergeben muß. (Fig. 9A und 10A).

Das Verfahren der Erfindung wird vorzugsweise bei einem Betriebsdruck von 150 bis 310 at durchgeführt.

Zunächst läßt man das vorgewärmte Synthesegas in Gegenwart des Katalysators bis zu einer Ammoniakkonzentration reagieren, die das etwa 1/1,9 bis 1/2,5-fache der Ammoniakendkonzentration beträgt, worauf durch Kühlung im Röhrenwärmetauschersystem bei Ammoniakkonzentrationen von 12 bis 20 Volumprozent zunächst eine Synthesegastemperatur von etwa 85 bis 65°C unterhalb der Gleichgewichtstemperatur eingestellt wird, dann aber bei Ammoniakkonzentrationen von über 20 Volumprozent eine Synthesegastemperatur eingestellt wird, die 65 bis 40°C unterhalb der beim Synthesedruck der örtlich gegebenen Ammoniakkonzentration bestehenden Gleichgewichtstemperatur liegt, und diese Synthesegastemperatur stetig und praktisch stufenlos auf diesem Wert gehalten wird.

Innerhalb des Spielraumes von 85 bis 65°C bzw. 65 bis 40°C unterhalb der Gleichgewichtstemperatur ist es oft günstiger,

./19

jeweils tiefere Temperaturen einzuhalten.

Um die Abführung der überschüssigen Wärme gleich am Ort ihrer Entstehung zu ermöglichen, ist der Wärmetauscher bzw. die Kühlrohre in der Katalysatorschüttung eingebettet. Durch Variation der Rohrabstände, Rohrdurchmesser und Anzahl der Rohre ist eine weitgehende Angleichung an die Optimumslinie möglich. Dadurch benötigt eine so ausgeführte Vorrichtung wesentlich weniger Raum als andere Anlagen mit eigenen Kühlabschnitten. Wird der so gewonnene Raum zusätzlich mit Katalysator gefüllt, so ergibt sich eine zusätzliche Möglichkeit, die Ammoniakausbeute zu erhöhen.

Weiters konnte durch Versuche festgestellt werden, daß der Abstand zwischen Gleichgewichts- und Optimumslinie bei verschiedenen Drücken vornehmlich zwischen 150 at und 310 at immer den gleichen Abstand über der NH_3 -Konzentration aufgetragen aufweist. Zu einer Gleichgewichtstemperatur gehören verschiedene Konzentrationen, aber in allen Fällen dieselbe Temperaturdifferenz. (Gleichgewichtslinie - Optimumslinie). Sie hängt nicht von der wechselnden Konzentration ab.

Im vorliegenden Optimalofen wird der Reaktor stets nur bis zur Optimumslinie geführt ohne weiter hinaus zur Gleichgewichtslinie zu gehen. Bei Öfen wo hingegen die Reaktion über die Optimumslinie hinaus zur Gleichgewichtslinie reicht, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit stark ab, wobei gleichzeitig wesentlich mehr Kontaktvolumen benötigt wird.

Das Band von 20°C , welches für die Optimumslinie nachstehend angegeben wird, dient demnach als gesicherter Abstand zwischen der Optimumslinie und . /20

809831/0929

der Gleichgewichtslinie gegenüber anderen Ofenkonstruktionen, d.h. mit dem Optimumofen ist es möglich jeden beliebigen Punkt der Optimumslinie, kurz OL genannt, stufenlos zu erreichen. Zum besseren Verständnis sei daher jedes Ofensystem, das über die OL hinaus zur Gleichgewichtslinie fortschreitet als Stufenofen bezeichnet.

In der Beschreibung wurde beispielsweise ein Synthesegas mit etwa 2 Vol% NH_3 und etwa 9 Vol% Inerte (Methan und Argon) bei etwa 310 at Druck und 25 m³ Kontakt angenommen.

Üblicherweise wird das Synthesegas auf mindestens 370° - 390° C vorgewärmt. Höhere Temperaturbereiche sollen tunlichst vermieden werden damit man nicht bei adiabatischer Reaktion in Temperaturbereiche von 530° C kommt, wo bereits die Aktivität des Kontaktes stark nachläßt.

Die sonstigen Bedingungen für die katalytische Ammoniak-synthese, z.B. hinsichtlich der angewendeten Katalysatoren usw. sind dem Fachmann bekannt. Einzelheiten sind z.B. in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 3 (1953), Seiten 544 - 602 beschrieben, worauf hier vollinhaltlich Bezug genommen wird.

809831/0929

-24-

2803945

Nummer:

28 03 945

Int. Cl.2:

C 01 C 1/04

Anmeldetag:

30. Januar 1978

Offenlegungstag:

3. August 1978

Fig.1

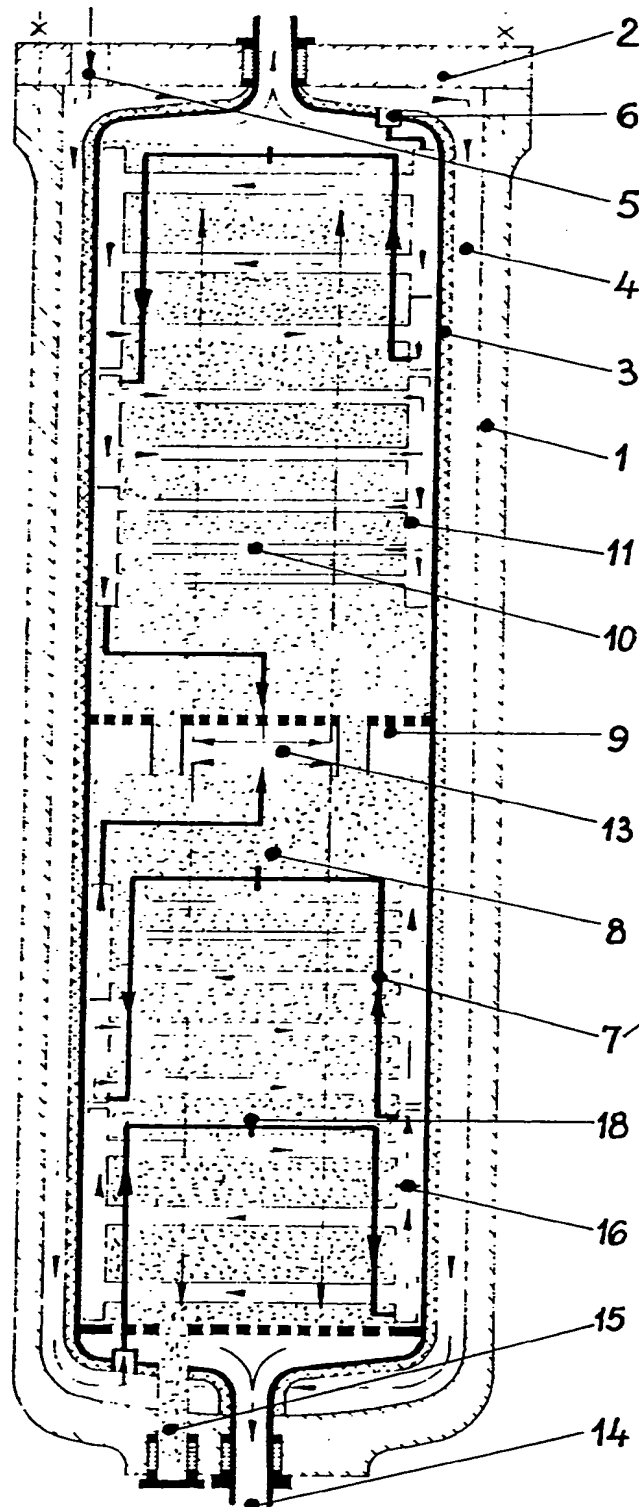
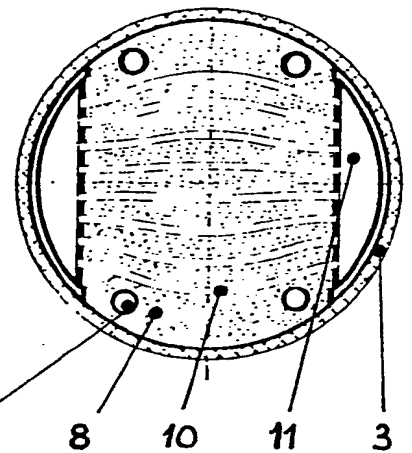


Fig.2



Dipl.-Ing. H. J. Lohmeyer
809831/0929 *Karl Lohmeyer*

Fig.1A

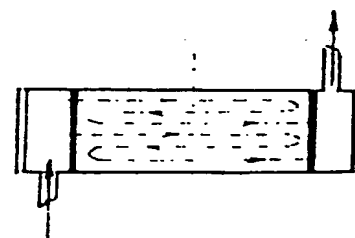
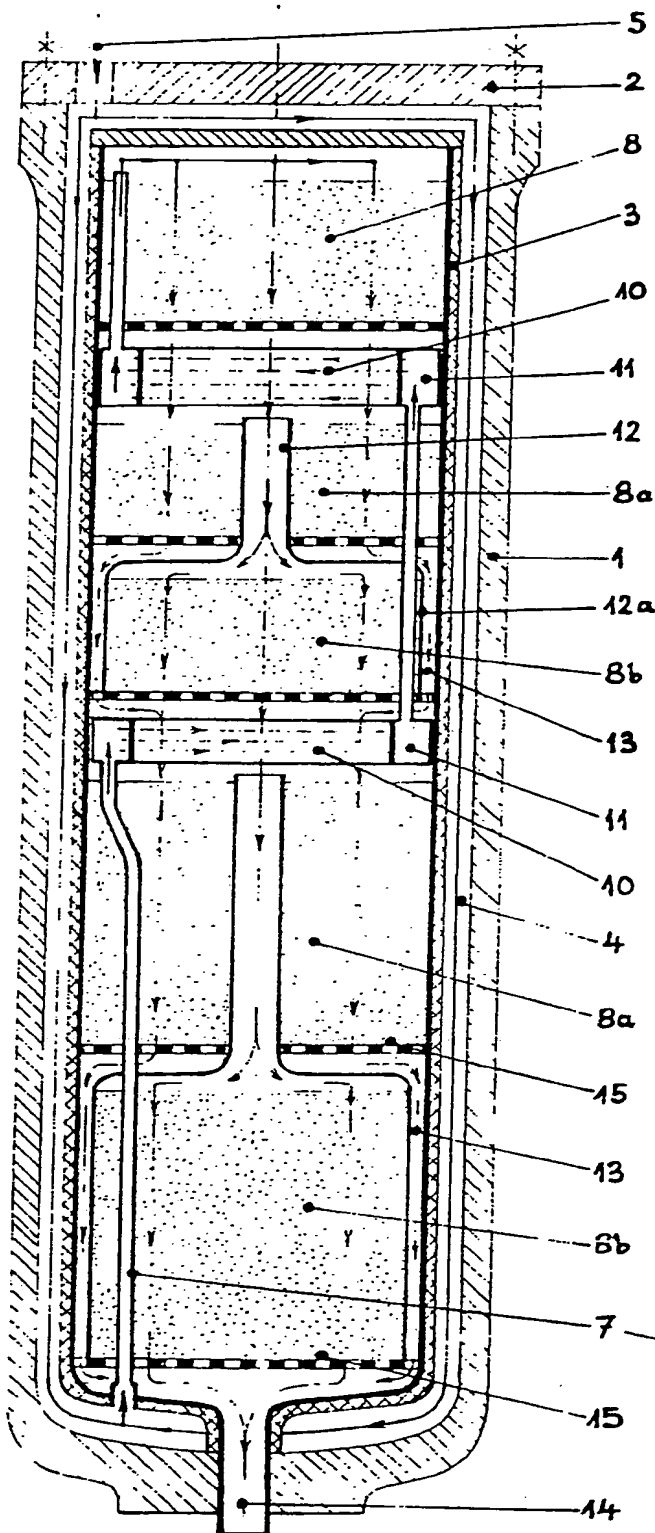


Fig.6

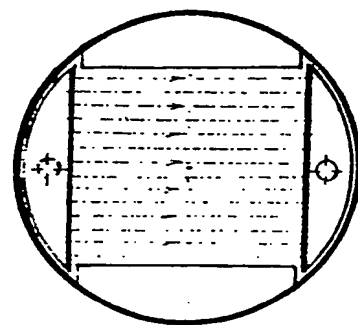


Fig.5

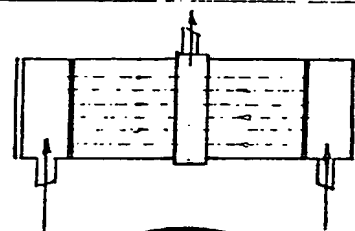


Fig.4

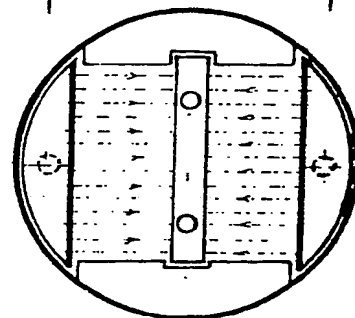


Fig.3

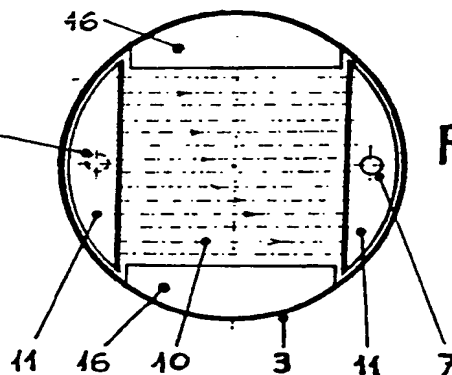


Fig.2

ORIGINAL INSPECTED

COPY

809831/0929

Dipt. Ing. Robert Helber

Fig. 3

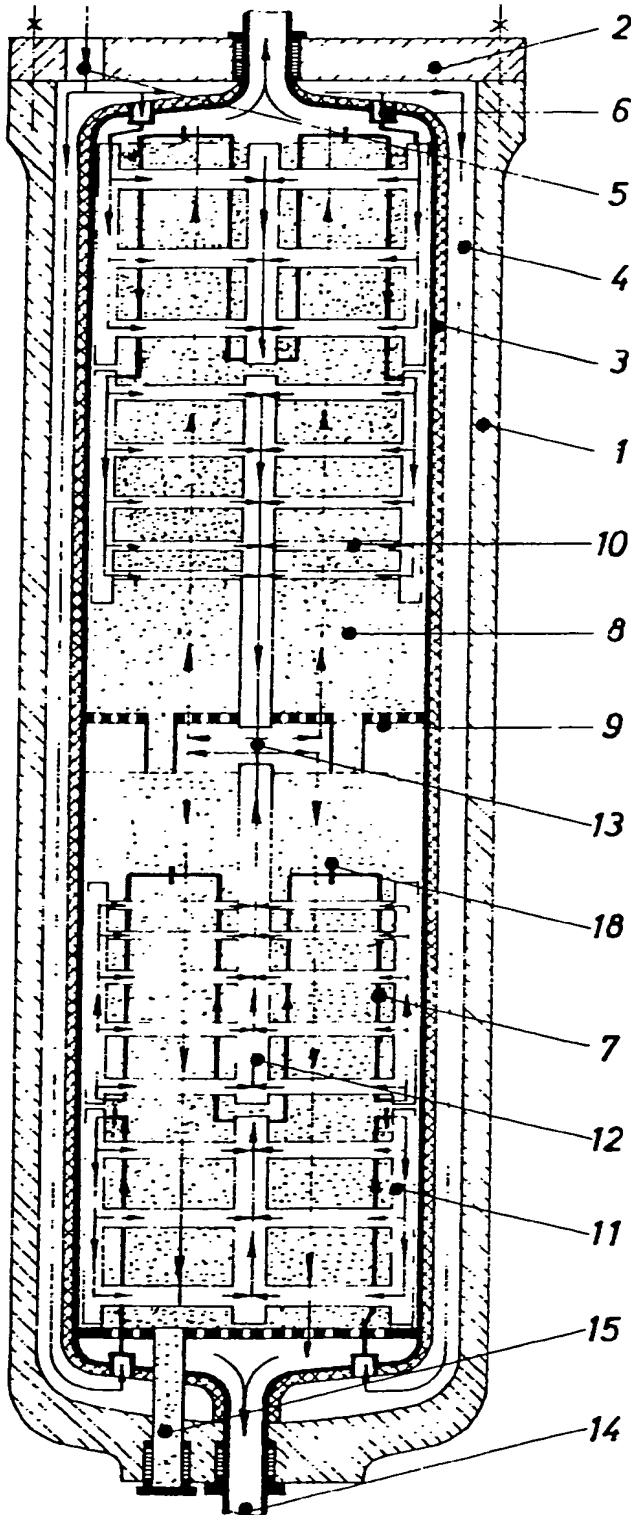
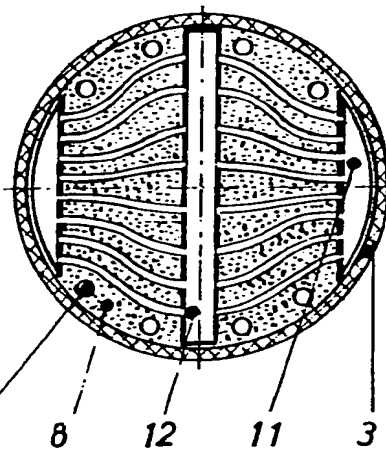


Fig. 4



809831/0929

Erst-Ing. Robert Schuler

This technical drawing shows a vertical cross-section of an industrial furnace. The furnace has a central chamber with a zigzag internal structure designed for gas flow. The structure consists of horizontal tubes or channels connected by vertical passages. Arrows indicate the direction of gas flow, entering from the top and exiting from the bottom. The furnace is surrounded by a thick, multi-layered insulation or refractory wall. Various components are labeled with numbers 1 through 18, pointing to specific parts of the furnace structure, including the gas inlet/outlet, internal channels, and structural supports. The drawing is a detailed line drawing with hatching used to represent different materials or cross-sections.

809831 / 0929

Lieut. Jg. H. Steiner - Robert Schöner

Fig. 7

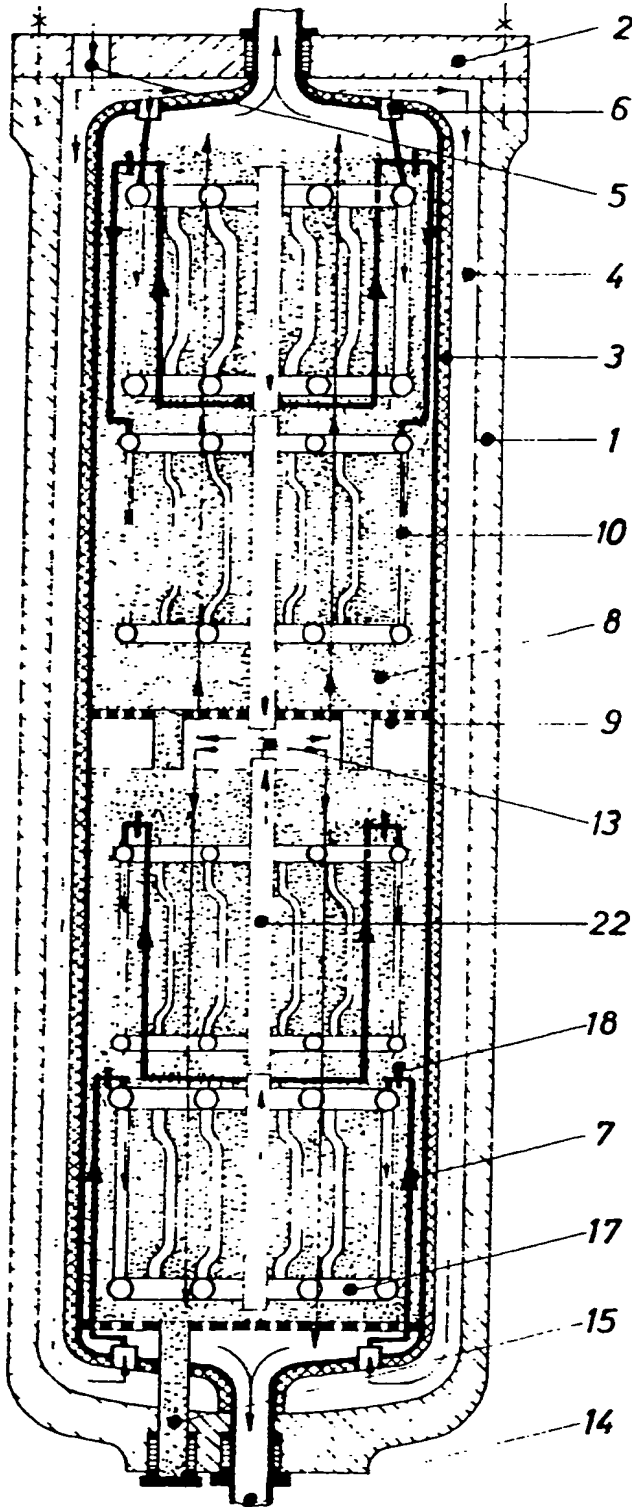
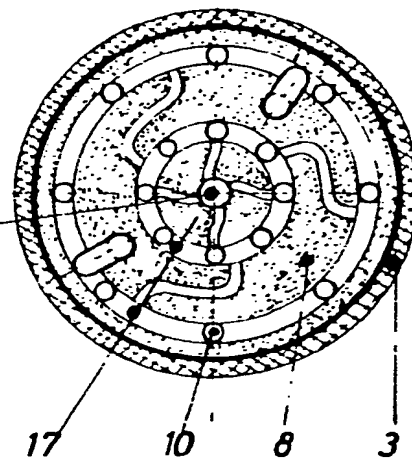


Fig. 8



809831/0929

Exp. Robert L. Cohen

Fig.7A

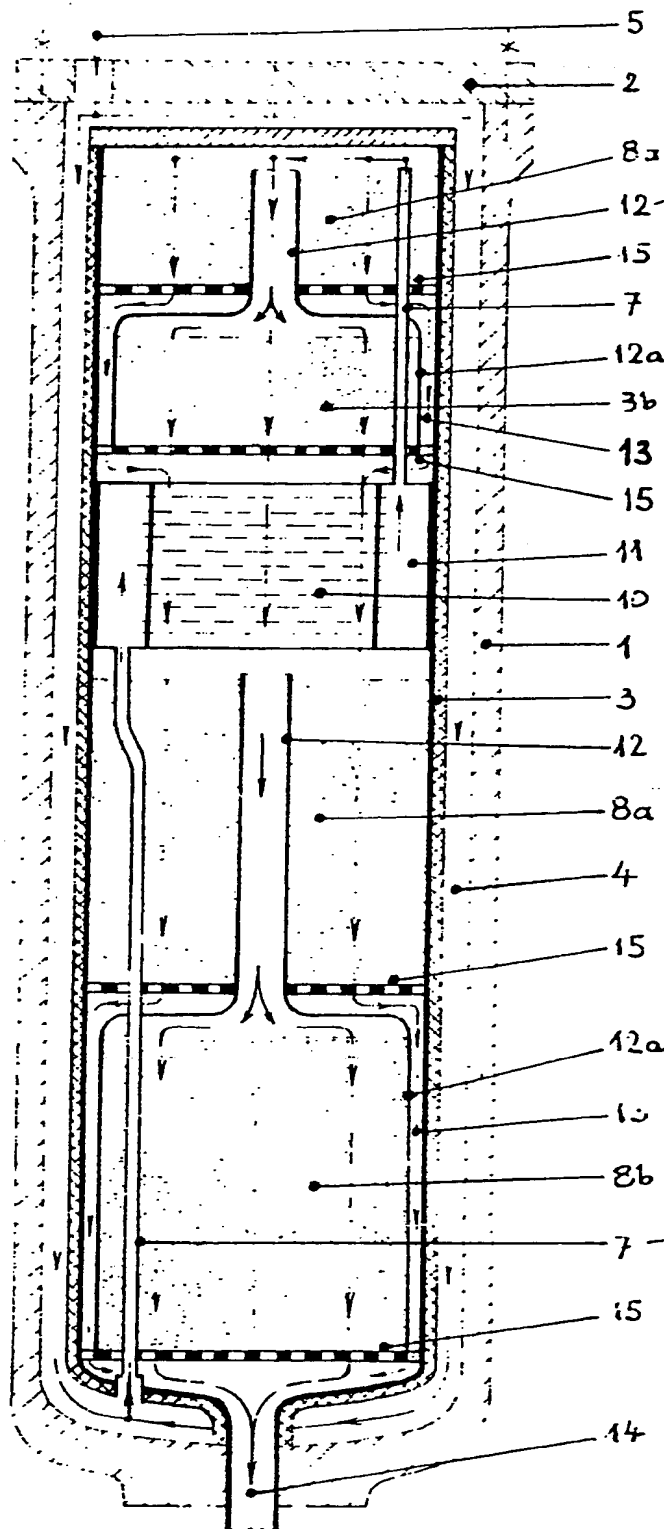


Fig.10A

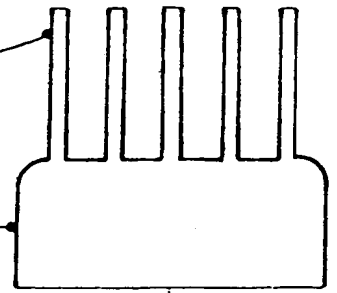


Fig.9A

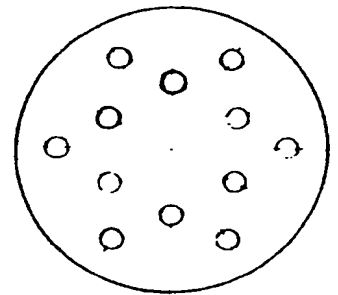
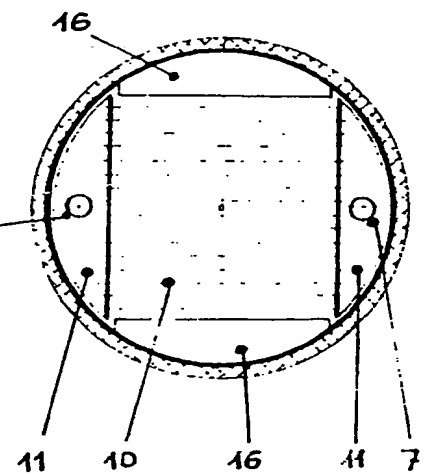


Fig.8A

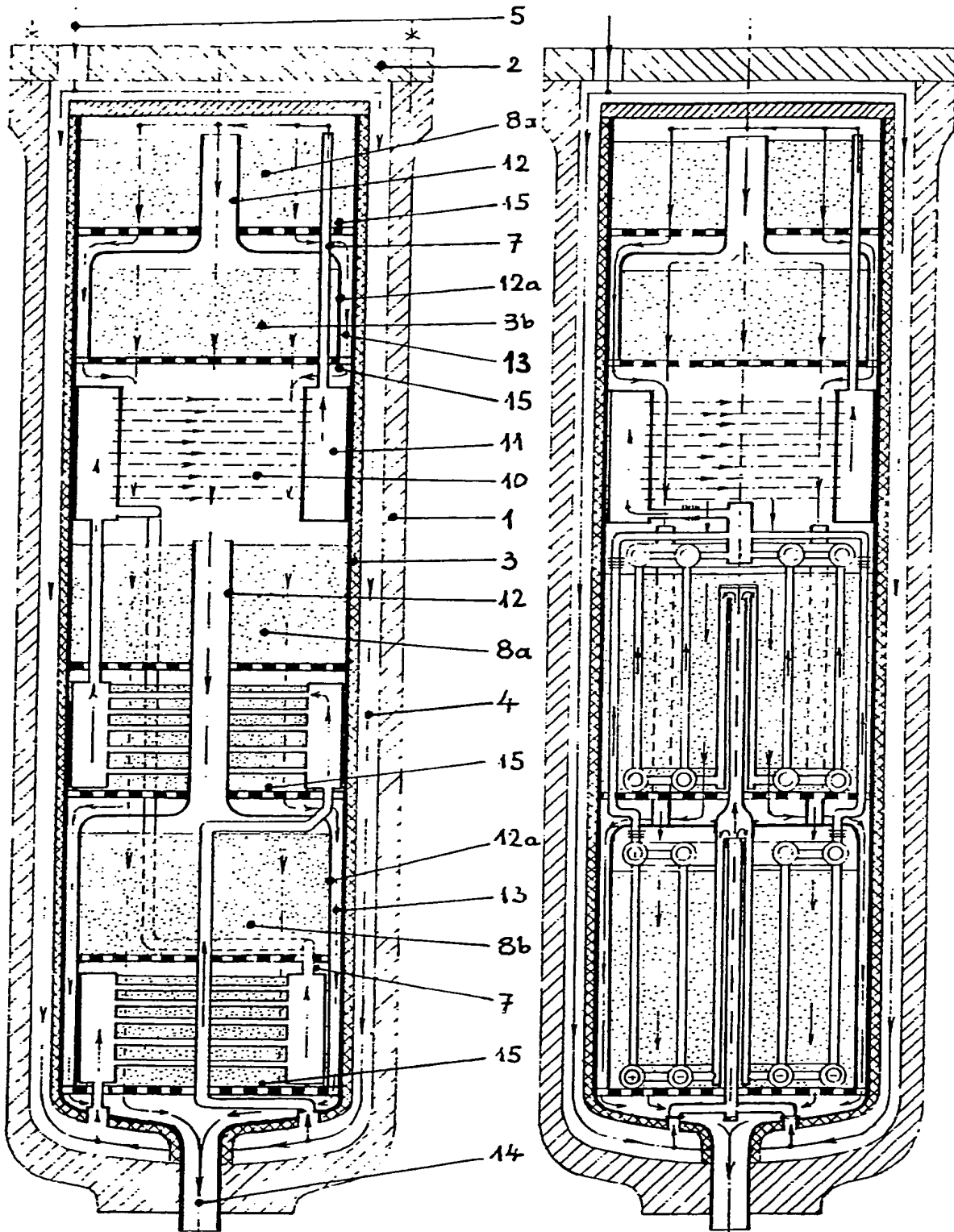


809831/0929

Erfindung des Erfinders - Robert Scholten

Fig. 11A

2803945
Fig. 12A



809831/0929

Kipl.-Ing. Dr. techn. Robert Schöller